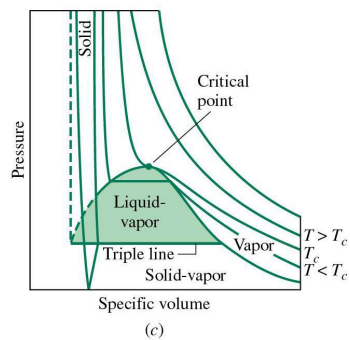
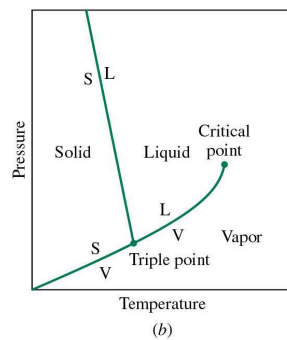
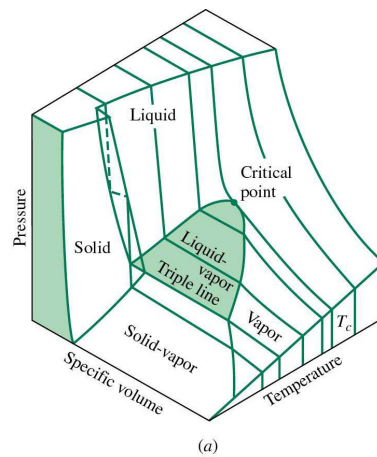


TERMODINÂMICA QUÍMICA

Caderno de Exercícios



Valentim M. B. Nunes

2008

"A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises, the more varied the kinds of things that it relates and the more extended the area of its applicability. Therefore classical thermodynamics has made a deep impression on me. It is the only physical theory of universal content which I am convinced, within the areas of the applicability of its basic concepts, will never be overthrown." -- Einstein (1949)

INTRODUÇÃO

A Termodinâmica é uma disciplina de base para vários Cursos de Engenharia, nomeadamente Engenharia Química e Bioquímica, Engenharia do Ambiente ou Engenharia Mecânica. Com a disciplina de Termodinâmica Química pretendemos introduzir os princípios da Termodinâmica, e aplicá-los a sistemas, sejam sólidos líquidos ou gasosos, com interesse em Engenharia Química e do Ambiente Procurar-se-á fazer o enquadramento de questões ambientais. A disciplina é também fundamental para o desenvolvimento de técnicas de cálculo importantes em Engenharia.

Este caderno de exercícios servirá para o acompanhamento das aulas teóricas, sendo que os problemas apresentados procuram abranger todo o programa leccionado, de forma a preparar os alunos para as avaliações finais. A consulta, e resolução, de frequências e exames de anos lectivos anteriores pode ser também bastante útil nesse aspecto.

1ª Série de Exercícios – Estado Gasoso

1. Determinar o volume ocupado por 3 moles de um gás perfeito a 2 bar e 350 K.
2. Calcular a pressão final quando 1 mole de azoto a 300 K e 100 atm é aquecido, a volume constante, até atingir 500 K.
3. A percentagem em massa de ar seco ao nível do mar é aproximadamente: N₂, 75%; O₂, 23.2% e Ar, 1.3%. Qual a pressão parcial de cada componente quando a pressão total é 1 atm?
4. Calcular a pressão exercida por 1 mole de CO₂ comportando-se como (a) gás perfeito e (b) gás de van der Waals, quando está confinado nas seguintes condições: T = 273.15 K e V = 22.414 L (Constantes da equação de van der Waals: a = 3.592 atm L²mol⁻² e b = 4.267×10⁻² Lmol⁻¹).
5. Determinar o volume molar do azoto a 100 °C e 30.5 atm utilizando:
 - 5.1. A equação dos gases perfeitos.
 - 5.2. A equação de van der Waals (a = 1.35 dm⁶.atm.mol⁻²; b = 38.6×10⁻³ dm³.mol⁻¹)
 - 5.3. A equação do virial, $Z = 1 - 5.3 \times 10^{-4} p + 4.8 \times 10^{-6} p^2$, com p em atm.
6. A 300 K e 20 atm, o factor de compressibilidade de um gás é 0.86. Calcular (a) o volume ocupado por 8.2 mmol do gás (b) o valor aproximado do segundo coeficiente do virial a 300 K.
7. Calcular a pressão exercida por 1 mol de etano (C₂H₆) comportando-se como: (a) Gás perfeito; (b) Gás de van der Waals, quando confinado nas seguintes condições: i) 273.15 K e V = 22.414 L; ii) 1000 K e 100 cm³. Dados: a = 5.489 L².atm.mol⁻² e b = 6.380×10⁻² L.mol⁻¹.
8. Sugerir a pressão e temperatura para a qual 1 mole de He estará em estado correspondente a 1 mol de H₂ a 1 atm e 25 °C. Dados: P_c(H₂) = 12.8 atm; T_c(H₂) = 33.23 K; P_c(He) = 2.26 atm; T_c(He) = 5.2 K.

9. As constantes críticas do metano são $p_c = 45.6 \text{ atm}$, $V_c = 98.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e $T_c = 190.6 \text{ K}$. Calcular os parâmetros da equação de van der Waals para este gás e estimar o raio das moléculas (consideradas esféricas).
10. Uma amostra de 87 mg de um gás ideal a uma pressão de 0.600 bar duplicou o seu volume e triplicou a sua temperatura. Qual é a pressão final?
11. Dois balões de igual volume e em vácuo estão ligados por um tubo de volume desprezável. Um balão está num banho termostatizado a 200 K e o outro num banho a 300 K e é injectada no sistema 1 mole de gás ideal. Qual é o número final de moles em cada balão?
12. Um composto constituído por azoto e oxigénio apresenta a seguinte variação da densidade com a pressão a 0 °C:

p / atm	0.333	0.500	0.667	1.000
$(\rho / p) / \text{g L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$	1.9694	1.9722	1.9746	1.9804

- 12.1. Calcule a massa molar do composto e sugira a fórmula molecular.
- 12.2. Calcule o 2º coeficiente de virial deste composto a 0 °C.
13. Deduzir uma relação entre a pressão e a densidade de um gás perfeito de massa molar M . Confirmar graficamente que o éter dimetílico a 25 °C atinge o comportamento de gás perfeito a baixas pressões e calcular a massa molar do gás.

p / torr	91.74	188.98	273.3	452.8	639.3	760
$\rho / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	0.225	0.456	0.664	1.062	1.468	1.734

2ª Série – 1ª Lei da Termodinâmica

14. Dois moles de um gás ideal a 500 K são comprimidos isotermicamente e reversivelmente até um volume final de um décimo do volume inicial. Calcular: (a) ΔU (b) ΔH (c) o trabalho realizado pelo gás e (d) o calor absorvido pelo gás.
15. Dois moles de um gás ideal para o qual $C_p = 40 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ são aquecidos de 300 a 400 K, (a) a pressão constante e (b) a volume constante. Calcular para cada caso (i) ΔU , (ii) ΔH , (iii) o trabalho realizado pelo gás e (iv) o calor absorvido pelo gás.
16. Um mole de um gás ideal é expandido de 10 L e 0 °C para 20 L e 100 °C. Tomando $C_V = 20 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, calcular ΔU , W e Q para cada um dos seguintes passos alternativos em que esta expansão se pode efectuar: (a) Expansão isotérmica reversível a 0 °C de 10 L para 20 L, seguida de um aquecimento a volume constante até 100 °C e (b) Aquecimento de 10 L a volume constante até 100 °C, seguido de uma expansão isotérmica reversível a 100 °C, até 20 L.
17. Uma dada quantidade de um gás ideal ocupa 1 dm³ a 1 atm e 300 K. É sujeito às seguintes operações:
- (a) aquecido a pressão constante até atingir o volume de 2 dm³.
 - (b) aquecido a volume constante de 2 dm³ até a pressão atingir 2 atm.
 - (c) Arrefecido a pressão constante até o volume diminuir a 1 dm³.
 - (d) Arrefecido a volume constante até a pressão atingir 1 atm.

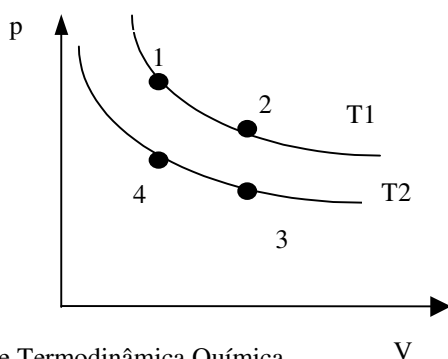
Calcular a soma das 4 operações para (i) ΔU , (ii) ΔH , (iii) Q e (iv) W

18. Uma amostra de 4.5 g de metano ocupa 12.7 L a 310 K. Calcular o trabalho realizado quando o gás expande isotermicamente contra uma pressão externa constante de 200 torr até o volume aumentar 3.3 L. Calcule o trabalho se a expansão fosse reversível.

19. Dois moles de um gás sofrem uma expansão isotérmica reversível a 300 K de 1 dm³ para 10 dm³. Calcule o trabalho efectuado considerando (a) o gás como perfeito (b) o gás obedece à equação de van der Waals, com $a = 1.36 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ e $b = 3.183 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
20. Escreva uma expressão para dV , considerando V uma função de p e T . Deduza uma expressão para $d \ln V$ em termos do coeficiente de expansão térmica e do coeficiente de compressibilidade isotérmica.
21. De modo a projectar um dado refrigerador necessitamos de conhecer a queda de temperatura devida à expansão adiabática de um gás refrigerante. Para um tipo de fréon, $\mu_{JT} = 1.2 \text{ K atm}^{-1}$. Qual a queda de pressão necessária para produzir um abaixamento de temperatura de 5.0 K?
22. Calcular a quantidade de calor que se tem de fornecer a 500 g de O₂ para passar a temperatura ambiente de 298 K para 500 K, a pressão constante, sabendo que:

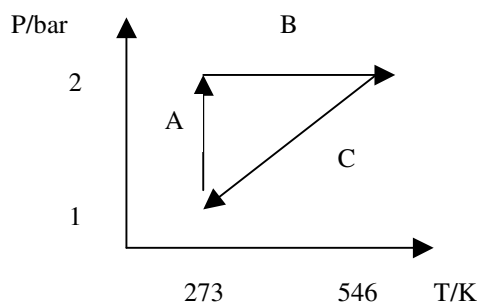
$$C_p(\text{O}_2) = 7.16 + 1 \times 10^{-3} T - 0.40 \times 10^5 / T^2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

23. Considerar um mole de azoto ($C_p = 29.4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) a 300 K e 1 atm que sofre uma compressão adiabática reversível até 400 K. Calcular:
- (a) a pressão final
- (b) o trabalho, W , calor, Q e variação de energia interna do gás.
24. A figura seguinte mostra dois processos reversíveis 1-2-3 e 1-4-3 nos quais uma mole de um fréon passa do estado T_1, p_1 para o estado T_2, p_3 . As curvas T_1 e T_2 são isotérmicas e os troços verticais são isócoras (V constante).



Mostre que o calor posto em jogo nos dois processos é diferente, admitindo que o fréon se comporta como um gás perfeito.

25. Considere um gás monoatômico perfeito ($C_V = 3/2 R$) que sofre as seguintes transformações:

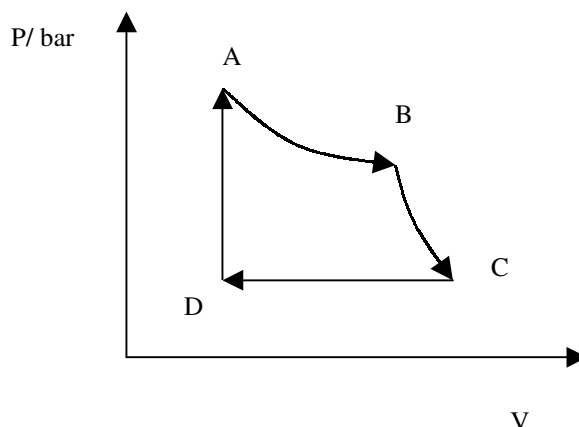


25.1. A partir do diagrama p,T obter o diagrama p,V

25.2. Completar a seguinte tabela:

	A	B	C	ciclo
ΔU				
Q				
W				

26. Um kmol de um gás perfeito é sujeito ao processo cíclico de quatro passos indicado no diagrama p,V apresentado. O gás é sujeito sucessivamente aos seguintes passos reversíveis: i) $A \rightarrow B$: expansão isotérmica a 600 K de 5 bar para 4 bar; ii) $B \rightarrow C$: expansão adiabática para 3 bar; iii) $C \rightarrow D$: arrefecimento a p constante; iv) $D \rightarrow A$: arrefecimento a V constante. Admitindo $C_p = 30 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ e constante, calcular Q, W, ΔU e ΔH para cada passo e para o ciclo.



3ª Série - Termoquímica

27. A 300 K a entalpia de combustão do $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (s) é $\Delta H_c^\circ = -2115.8 \text{ kJmol}^{-1}$. Calcule a entalpia de formação padrão do $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (s) sabendo que $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.15 \text{ kJmol}^{-1}$ e que $\Delta H_f^\circ(\text{MoO}_3, \text{s}) = -745.1 \text{ kJmol}^{-1}$. A 300 K a entalpia de sublimação do $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (s) é 74 kJmol^{-1} e a entalpia de combustão do $\text{CO}(\text{g})$ é $-283.5 \text{ kJmol}^{-1}$. Calcular a entalpia para a reacção de decomposição a 300 K:



Entre 300 e 700 K as capacidades caloríficas médias são:

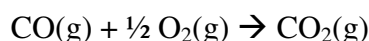
$$C_p [\text{Mo}(\text{CO})_6 (\text{g})] = 247.9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_p [\text{Mo}(\text{s})] = 25.0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_p [\text{CO}(\text{g})] = 30.1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Calcular a entalpia da reacção de decomposição a 700 K.

28. Calcular a variação de entalpia da reacção seguinte:



a 500 K e 1 atm, sabendo que os valores médios das capacidade caloríficas são:

$$\text{CO}: C_p = 7.02 \text{ calmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\text{O}_2: C_p = 7.20 \text{ calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\text{CO}_2: C_p = 9.72 \text{ calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

e que a 298.15 K temos: $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJmol}^{-1}$ e $\Delta H_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -110.5 \text{ kJmol}^{-1}$.

29. Calcular a entalpia de combustão padrão do metano a 533 K. A 298.15 K são dados os seguintes valores:

$$\Delta H^{\circ}_c = -0.89 \text{ MJmol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_{vap}(\text{H}_2\text{O}) = 44 \text{ kJmol}^{-1}$$

No intervalo de temperaturas considerado as capacidades caloríficas são dadas por:

$$C_p(\text{CO}_2) = 10.57 + 2.1 \times 10^{-3} T - 1.80 \times 10^{-5} / T^2$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 7.30 + 2.46 \times 10^{-3} T$$

$$C_p(\text{CH}_4) = 3.381 + 18.044 \times 10^{-3} T - 4.3 \times 10^{-6} T^2$$

$$C_p(\text{O}_2) = 7.16 + 1.0 \times 10^{-3} T - 0.40 \times 10^{-5} / T^2$$

Todas as capacidades caloríficas vêm em $\text{calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

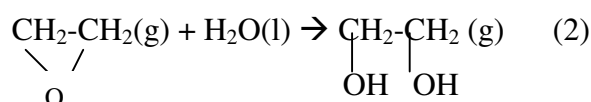
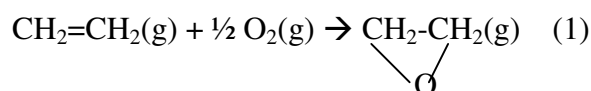
30. A entalpia de combustão padrão do naftaleno é -5157 kJmol^{-1} . Calcule a entalpia de formação padrão sabendo que as entalpias de formação padrão da água e do dióxido de carbono são respectivamente -285.83 e $-393.51 \text{ kJmol}^{-1}$.

31. Quando 120 mg de naftaleno, C_{10}H_8 , são queimados num calorímetro de combustão, a temperatura é elevada $3.05 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Qual o aumento de temperatura quando 100 mg de fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, são queimados nas mesmas condições? As entalpias de combustão são as seguintes:

$$\Delta H^{\circ}_c(\text{naftaleno}) = -5157 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_c(\text{fenol}) = -3054 \text{ kJmol}^{-1}$$

32. Considere a reacção de formação do etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) a partir do óxido de etileno ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), que é usada a nível industrial para produzir aquele composto, por oxidação com ar, a alta temperatura, do etileno na presença de prata:



32.1. Diga o que entende por entalpia de formação padrão de um composto

32.2. Calcular a variação de entalpia da reacção (2) a $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, sabendo que a 298.15 K :

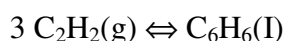
	ΔH_f° (kcalmol ⁻¹)	C_p (calmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH_{vap}° (kcalmol ⁻¹)
C ₂ H ₆ O ₂ (l)	-108.58		14
C ₂ H ₆ O ₂ (g)		16	
C ₂ H ₄ O(g)	-12.19	14.3	
H ₂ O(l)	-68.317	18	

33. Gás natural, essencialmente constituído por metano, entra num queimador a 25 °C . Sabendo que um dos produtos da combustão é H₂O(g), determinar a temperatura máxima que pode ser obtida na combustão nas seguintes condições:

33.1.20% de excesso de ar a 25 °C

33.2.A quantidade estequiométrica de ar pré-aquecido a 200 °C

34. Sabendo as entalpias de combustão padrão do acetileno (gás) e do benzeno (líquido) a 298.15 K, calcule à mesma temperatura, ΔH_r° para a reacção seguinte:



35. Calcular a entalpia molar de formação padrão do propano gasoso (um combustível muito utilizado) a 1 bar e 298.15 K, sabendo que ΔH_c° (C₃H₈,g) = - 2220 kJmol⁻¹, ΔH_f° (H₂O, l) = -285.83 kJmol⁻¹ e ΔH_f° (CO₂, g) = -393.51 kJmol⁻¹

36. Atendendo aos seguintes dados para a água, ΔH_{fus}° (273.15 K) = 333.5 J.g⁻¹, ΔH_{vap}° (373.15 K) = 2255.2 J.g⁻¹, C_p (H₂O,s) = 1.975 J.g⁻¹.K⁻¹, C_p (H₂O,l) = 4.185 J.g⁻¹.K⁻¹ e C_p (H₂O,g) = 1.860 J.g⁻¹.K⁻¹, calcule:

36.1.A quantidade de calor posta em jogo quando 1 mole de água é aquecida a pressão constante de -5 a 120 °C.

36.2.O ΔH_{subl}° da água a -5 °C.

4ª Série – 2ª Lei da Termodinâmica

37. Calcular a variação de entropia do sistema, no exterior e no Universo, quando 14 g de $N_2(g)$ a 298.15 K e 1 bar dobram de volume,
- (a) numa expansão isotérmica reversível
 - (b) numa expansão isotérmica irreversível, contra $p_{ext} = 0$
 - (c) numa expansão adiabática reversível (comentar este último resultado!)
38. Calcular a variação de entropia quando 1 mole de um gás ideal, para o qual $C_p = 40 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, inicialmente a 273 K:
- (a) é aquecido a p constante até 373 K
 - (b) é aquecido a V constante até 373 K
 - (c) é comprimido adiabaticamente a reversivelmente até a temperatura atingir 373 K
39. Num recipiente isolado misturam-se a pressão constante 500 g de água a 80 °C com 1000 g de água a 10 °C. Calcular a temperatura final da mistura e a variação de entropia resultante deste processo.
40. A capacidade calorífica molar, a 1 atm, do magnésio sólido, entre 0 °C e 600 °C é dada por:

$$C_p(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) = 26.0 + 5.46 \times 10^{-6} T - 28.6 \times 10^{-4} T^{-2}$$

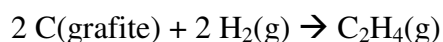
Calcular a variação de entropia quando 1 mole de metal é aquecido desde 27 °C a 227 °C a 1 atm.

41. Calcular a variação de entropia, por mole, quando vapor de cádmio a 767 °C e 1 atm é aquecido até 1027 °C e comprimido até uma pressão final de 6 atm. Admitir o comportamento ideal de um gás monoatômico ($C_p = 5/2 R = 20.8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
42. A 1 atm e entre 100 e 200 °C o calor específico do vapor de água é dado por:

$$C_p (\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) = 30.54 + 1.03 \times 10^{-2} T$$

Admitindo o comportamento ideal para o vapor de água calcular ΔH , ΔU e ΔS quando a 1 atm 100 g de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ a 100 °C são aquecidos até 200 °C.

43. A entalpia de vaporização do clorofórmio, CHCl_3 , é 29.4 kJmol^{-1} , à temperatura de ebulição de 334.8 K. Calcular a entropia de vaporização a esta temperatura e comparar com a regra de Trouton. Qual a variação de entropia no exterior?
44. Calcular a variação de entropia para a reacção seguinte:



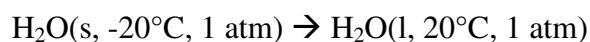
sabendo que as entropias absolutas a 25 °C são:

$$S^\circ(\text{grafite}) = 5.7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 131.2 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 221.0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

45. Estabeleça as equações que permitem calcular a variação de entropia para a seguinte transformação:



46. Um gás para o qual $C_p=5/2 R$ obedece à equação $pV = n(RT + Bp)$, onde $B = 80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Cerca de 2.5 moles deste gás sofrem uma expansão de Joule-Thomson.
- (a) Mostre que o coeficiente de Joule-Thomson é dado por:

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

- (b) Calcular o coeficiente de Joule-Thomson do gás
- (c) Determinar a temperatura final do gás quando se efectua a expansão de Joule-Thomson de 500 K e 50 atm para 1 atm.
- (d) Para esta expansão determinar i) W ii) $\Delta S_{\text{gás}}$ e ΔS_{ext} .

47. Aquecem-se a $p=cte$ 70 m^3 de um gás considerado perfeito para o qual $C_p=7/2 R$ a 1 bar e $20 \text{ }^\circ\text{C}$ até $25 \text{ }^\circ\text{C}$ através de transferência de calor de um reservatório térmico a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcular:

- (a) A quantidade de calor transferida para o gás.
- (b) A variação de entropia do reservatório, do gás, e a variação de entropia total. Comentar o resultado obtido.

48. Calcular a variação de entropia da água e do exterior quando se congelam 1 mol de H_2O sobrearrefecida a $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 bar. Dados: $C_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 75.312 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ e $C_p(\text{H}_2\text{O}, s) = 38.158 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; ΔH_{fus}° da água a $0 \text{ }^\circ\text{C} = 6026 \text{ Jmol}^{-1}$.

49. Um mole de um gás perfeito para o qual $C_p = 38 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ inicialmente a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 bar é aquecido e comprimido reversivelmente até $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e 10 bar em três processos alternativos:

- (a) compressão isotérmica até 10 bar, seguido de aquecimento isobárico até $300 \text{ }^\circ\text{C}$
- (b) aquecimento isobárico até $300 \text{ }^\circ\text{C}$, seguido de compressão isotérmica até 10 bar
- (c) compressão adiabática seguida de arrefecimento ou aquecimento até $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Calcular para cada um dos processos: i) Q , W e ΔU ii) ΔS

50. Os dados para a capacidade calorífica do sulfato de sódio, Na_2SO_4 são os seguintes:

T/K	13.74	16.25	20.43
C_p (calK ⁻¹ mol ⁻¹)	0.171	0.286	0.626

Comprovar a Lei cúbica de Debye, e calcular a variação de entropia no intervalo 0-14 K.

51. Um mole de azoto, considerado um gás ideal, a 400 K e 5 bar é expandido adiabática e reversivelmente até um estado final em que $V_{final} = 3xV_{inicial}$.

- (a) Calcular a temperatura final após a expansão ($C_v = 20.785 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
- (b) Calcular o trabalho realizado pelo gás

- (c) Calcular a variação de entropia do gás
- (d) Calcular o trabalho realizado se a expansão for isotérmica e reversível.
52. Um mole de $\text{CO}_2(\text{g})$ a 273 K é arrefecido a $\text{CO}_2(\text{l})$ a 194.4 K. O arrefecimento é reversível ou irreversível, colocando a amostra em H_2 líquido a 13.96 K. Calcular a variação de entropia para o processo dado que $\Delta H^\circ_{\text{vap}} = 23175.2 \text{ J/mol}$ a 194.4 K e que $C_p = 32.22 + 22.18 \times 10^{-3} T - 23.47 \times 10^{-6} T^2$.

5ª Série de Exercícios – Aplicações da 2ª Lei

53. Quando 35 g de uma amostra de um líquido são comprimidas isotermicamente de 1 atm até 300 atm, a função de Gibbs aumenta 12 kJ. Calcular a densidade do líquido.
54. Use as relações de Maxwell para mostrar que a entropia de um gás perfeito depende do volume da seguinte forma: $S \propto R \ln V$
55. Partindo da expressão diferencial $dU = TdS - pdV$
- (a) derivar a expressão para dH
- (b) Apresentar as expressões de

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \text{ e } \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$$

56. Derivar a equação de estado termodinâmica:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

e mostrar que para um gás perfeito.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$$

57. Sabendo que $dU = TdS - pdV$ e que $H = U + pV$ e $G = H - TS$, mostre que:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

58. Mostre que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{k_T}$$

59. Mostre que

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

60. Mostre que:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U C_V = p - \frac{T\alpha}{k_T}$$

61. Mostre que

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{k_T}$$

62. Mostre que se $S = S(T,p)$, então:

$$TdS = C_p dT - T\alpha V dp$$

Calcular agora o calor envolvido quando a pressão actuando sobre 100 cm^3 de mercúrio a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ é aumentada de 1 kbar ($\alpha = 1.82 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). Partindo da expressão anterior demonstrar a validade da equação derivada no exercício 61.

63. Use as relações de Maxwell e a relação de Euler para derivar uma expressão de

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

em função da capacidade calorífica e dos coeficientes de expansão térmica e de compressibilidade isotérmica.

64. Para determinar o coeficiente de Joule-Thomson do Fréon-12 fizeram-se várias expansões isentálpicas partindo de 10 atm e 322 K.

(a) Deduzir a relação:

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

(b) Nestes ensaios, obtiveram-se os seguintes valores intermédios de pressão e temperatura:

T/K	316.5	313.7	310.9	307.8
P/atm	7.27	5.89	4.55	3.19

Calcule o coeficiente de Joule-Thomson do Fréon-12 a 10 atm e 322 K.

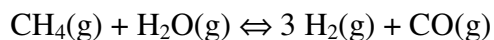
65. Considere o coeficiente de Joule-Thomson para um gás de van der Waals dado por:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}\right)$$

e calcule-o para o ar com $a = 1.38 \text{ bar dm}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0.0354 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $C_p = 7/2 R$ a $T = 200\text{K}$. Neste caso em que o ar é considerado como gás real e portanto com forças intermoleculares, diga se o ar do pneu arrefecia ao escapar por uma válvula.

6ª Série de Exercícios – Equilíbrio Químico

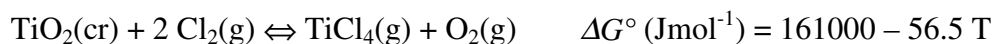
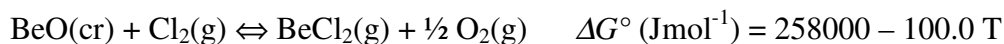
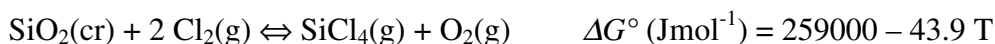
66. Calcular a variação da energia de Gibbs padrão para a seguinte reacção, a 25 °C:



Com base nos dados da tabela seguinte:

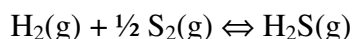
	$\Delta H_f^\circ (\text{kJmol}^{-1})$	$S^\circ (\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1})$
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.8	186.0
$\text{CO}(\text{g})$	-114.0	197.6
$\text{H}_2(\text{g})$	0	132.0
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.5	188.6

67. São dadas as variações de energia de Gibbs em função da temperatura para as seguintes reacções:



Seria seguro usar recipientes de sílica para guardar TiCl_4 ou BeCl_2 a 1 atm e 1000 K? Justificar a resposta.

68. A variação de $\ln K_p$ com a temperatura para o equilíbrio,



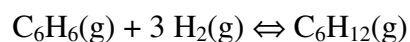
está expressa na tabela seguinte:

T/K	1023	1218	1362	1473	1667
$\ln K_p$	2.025	1.305	0.902	0.643	0.257

Determinar:

- (a) A variação de ΔG° com a temperatura.
- (b) O valor de ΔS° à temperatura de 1400 K.

69. Para a reacção de hidrogenação do benzeno a ciclohexano

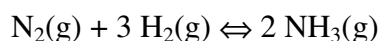


a 1 atm e no intervalo de temperaturas de 223 °C a 276 °C, foi proposta a seguinte equação:

$$\ln K_p = 9590/T - 9.9184 \ln T + 0.002285 T + 8.565$$

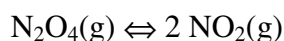
Calcular a variação de entalpia, ΔH° , a 260 °C.

70. Para a reacção,



Calcular a constante de equilíbrio, K_p , a 25 °C, sabendo que $\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -16.45 \text{ kJmol}^{-1}$.

71. À pressão de 1 atm e 60 °C o N_2O_4 existe 50% dissociado. A 100 °C a percentagem de dissociação é de 79%. A reacção é:

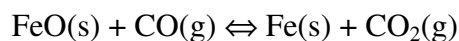


- (a) Que sinal espera para a entalpia de dissociação?
- (b) Calcular o ΔH° de dissociação.
- (c) Que efeito tem a pressão sobre o equilíbrio? Justificar

72. A energia de Gibbs de formação padrão do $\text{NH}_3(\text{g})$ é -16.5 kJmol^{-1} a 298 K. Qual o valor da função de Gibbs, ΔG_r , quando as pressões parciais de N_2 , H_2 e NH_3

(considerados gases perfeitos) são respectivamente 3, 1 e 4 bar? Qual a direcção espontânea da reacção neste caso? Justificar.

73. Considere a seguinte reacção que ocorre num alto forno metalúrgico:



Para esta reacção, $K_p = 0.900$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $K_p = 0.396$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Explicar a influência da temperatura e pressão neste equilíbrio.

74. Na tabela abaixo encontram-se as constantes de equilíbrio em função da temperatura para a reacção de decomposição seguinte:



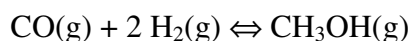
T/K	350	400	450	500
K_p	3.98×10^{-4}	1.41×10^{-2}	1.86×10^{-1}	1.48

- (a) Calcular a variação de entalpia da reacção.
- (b) Discutir a influência da pressão e temperatura sobre o equilíbrio

75. A remoção de NO_2 dos gases efluentes de um processo industrial é realizado através da reacção daquele composto com NH_3 , produzindo-se vapor de água e azoto.

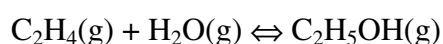
- (a) Indique como poderia investigar (a 298 K e 1 atm) a viabilidade deste método no que respeita à conversão de NO_2 .
- (b) Preveja a variação da eficácia do método com a temperatura.

76. A reacção entre CO e H_2 gasosos, na presença de um catalisador, é utilizada industrialmente na síntese de uma grande variedade de compostos orgânicos (processo de Fischer-Tropsch). Considere que um determinado catalisador propicia uma velocidade adequada para a reacção a $500\text{ }^\circ\text{C}$:



sendo os reagentes fornecidos em quantidades estequiométricas. Sabendo que ΔG°_r a 773 K é 79.16 kJmol^{-1} , calcule a pressão mínima necessária para que a produção de metanol tenha viabilidade económica (10% de rendimento).

77. A maior parte da produção mundial de etanol baseia-se na hidrólise do etileno a temperatura e pressão elevadas usando H_3PO_4 como catalisador:



- (a) Calcule o grau de conversão do etileno se a reacção for efectuada a 298 K e 1 bar.
 (b) Sabendo que um reactor é alimentado com uma mistura gasosa contendo 25% de moles de etileno e 75% de moles de vapor de água, e que a reacção se efectua a 125 °C e 1 bar, estime a composição final da mistura. A 125 °C, $\Delta G^\circ_r = 1082 \text{ calmol}^{-1}$.

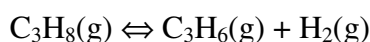
78. O coeficiente de fugacidade de um gás a 200 K e 50 bar é $\gamma = 0.72$. Calcular a diferença de potencial químico relativamente a um gás perfeito no mesmo estado.

79. A 200 K o factor de compressibilidade do oxigénio varia com a pressão de acordo com a tabela abaixo:

<i>P/atm</i>	1.00	4.00	7.0	10.0	40.0	70.0	100.0
<i>Z</i>	0.99701	0.98796	0.9788	0.96959	0.8734	0.7764	0.6871

Calcular a fugacidade do oxigénio a esta temperatura e 100 atm.

80. A produção industrial de propileno faz-se por aquecimento do propano a temperaturas elevadas, de acordo com a reacção:



Pretende-se efectuar esta reacção num reactor de 100 litros à temperatura constante de 1000 K. A alimentação do reactor consiste em 1 mol de propano puro. Admitir que aquela reacção é a única que acontece, e que a mistura gasosa é perfeita.

- (a) Calcular a quantidade de propileno no equilíbrio. Nas condições indicadas $K_p = 3.0$
- (b) Estimar a pressão no reactor após atingido o equilíbrio.
- (c) Se a reacção for efectuada no mesmo reactor adiabaticamente em vez de isotermicamente, descreva como poderia calcular as concentrações de equilíbrio (a reacção é endotérmica).

7ª Série de Exercícios – Equilíbrio de Fases em Substâncias Puras

81. Aplicar a Regra das Fases de Gibbs aos seguintes sistemas:

- (a) Vapor em equilíbrio com um líquido puro, num cilindro fechado.
- (b) Equilíbrio reaccional: $2 \text{Fe(s)} + 3/2 \text{O}_2\text{(g)} + x \text{H}_2\text{O(l)} \Leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3 \cdot x} \text{H}_2\text{O(s)}$
- (c) Mistura de O_2 , H_2 e H_2O à temperatura ambiente num recipiente fechado.

82. Com os seguintes dados faça o diagrama de fases do iodo:

Ponto triplo: $t = 113 \text{ }^\circ\text{C}$; $p = 0.12 \text{ atm}$

Ponto crítico: $t = 512 \text{ }^\circ\text{C}$; $p = 116 \text{ atm}$

Ponto de fusão normal: $t = 114 \text{ }^\circ\text{C}$

Ponto de ebulição normal: $t = 184 \text{ }^\circ\text{C}$

Densidade do sólido > densidade do líquido

83. Calcular a entalpia de vaporização da propanona utilizando os seguintes dados para a pressão de vapor desta substância em função da temperatura:

$t/^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50
P/mmHg	115.6	184.6	282.7	421.5	612.6

Compare este valor com o obtido a partir da regra de Trouton.

84. Sabendo que a pressão de vapor do CCl_4 varia com a temperatura de acordo com os seguintes dados:

$t/^\circ\text{C}$	10	20	30	40
P/mmHg	56	91	143	216

Determinar a entalpia de vaporização e estimar o ponto de ebulição do tetracloreto de carbono à pressão de 200 *mmHg*.

85. Calcular o ponto de fusão do gelo à pressão de 400 atm sabendo que as densidades do gelo e da água a 273.15 K e 1 atm são respectivamente $d = 0.9917$ e $d = 0.9998$ gcm^{-3} . A entalpia de fusão do gelo é 333.5 Jg^{-1} .

86. O volume molar de uma substância sólida é $161.0 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ a 1 atm, e o ponto de fusão dessa substância é 350.75 K. O volume molar da mesma substância líquida a essa temperatura e pressão é $163.3 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$. Sob a pressão de 100 atm o ponto de fusão varia para 351.26 K. Calcular a entalpia de fusão desta substância.

87. A fórmula barométrica relaciona a pressão de um gás de massa molar M a uma dada altitude h , com a sua pressão, p_0 , ao nível do mar:

$$p = p_0 e^{\frac{-Mgh}{RT}}$$

Combinar esta fórmula com a equação de Clausius-Clayperon e prever como varia a temperatura de ebulição de um líquido com a altitude, à temperatura ambiente. Tomar a temperatura ambiente como 20 °C e prever a temperatura de ebulição da água a 3000 metros de altitude.

88. A pressão de vapor do amoníaco sólido é dada por:

$$\ln(p / \text{mmHg}) = 23.03 - \frac{3754}{T}$$

e a do amoníaco líquido

$$\ln(p / \text{mmHg}) = 19.49 - \frac{3063}{T}$$

- Determinar a temperatura e pressão do ponto triplo do amoníaco.
- Calcular as entalpias de sublimação e vaporização.
- Estimar a entalpia de fusão no ponto triplo.

89. A pressão de vapor de um líquido puro, de massa molecular igual a 46, é de 350.2 *mmHg* a 60 °C e 541.4 *mmHg* a 70 °C. A entalpia de vaporização média no intervalo de temperaturas considerado é 865 Jg⁻¹. Calcular:

- (a) o ponto de ebulição do líquido
- (b) a entropia de vaporização a 60 °C.

8ª Série de Exercícios – Termodinâmica de Soluções

90. Os volumes molares parciais da acetona e clorofórmio numa mistura cuja fracção molar de clorofórmio é 0.4693, são respectivamente 74.166 e 80.235 cm³mol⁻¹. Calcular o volume ocupado por 1 kg de solução.

91. A energia de Gibbs em excesso de soluções de metilciclohexano e tetrahydrofurano (THF) a 303.15 K, é dada por:

$$G^E = RT(1-x)[0.4857-0.1077(2x-1) + 0.0191(2x-1)^2]$$

onde x é a fracção molar de metilciclohexano. Calcular a energia de Gibbs de mistura quando se prepara uma solução contendo 1 mole de metilciclohexano e 3 moles de THF.

92. A 300 K, a pressão de vapor de soluções diluídas de HCl em GeCl₄ líquido são as seguintes:

$x(\text{HCl})$	0.005	0.012	0.019
P/kPa	32.0	76.9	121.8

Mostre que a solução obedece à Lei de Henry, neste intervalo de composições, e calcule a constante de Henry do HCl a 300 K.

93. A 90 °C a pressão de vapor do tolueno é 400 torr e a do o-xileno é 150 torr. Qual é a composição de uma mistura líquida que entra em ebulição a 90 °C, quando a pressão é 0.5 atm. Qual a composição do vapor produzido?

94. A temperatura de ebulição de uma solução contendo 0.402 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) em 26.6 g de clorofórmio é 0.455 °C mais elevada que a do clorofórmio puro. Calcular a constante ebulioscópica molal do clorofórmio.
95. O etilenoglicol, CH_2OHCH_2OH , é um anticongelante comum para automóveis. É solúvel em água e praticamente não volátil ($T_{eb} = 187$ °C). Calcular o ponto de fusão de uma solução contendo 651 g desta substância em 2505 g de água. Será razoável manter esta substância no radiador do automóvel durante o Verão? $K_f(H_2O) = 1.86$ $Kmol^{-1}kg$.
96. Uma amostra de 0.5 g de hemoglobina foi dissolvida em água suficiente para preparar 100 ml de solução. A pressão osmótica desta solução, medida a 25 °C, foi de 1.78×10^{-3} atm. Calcular a massa molar da hemoglobina.
97. Uma amostra de heroína, $C_{21}H_{23}O_5N$ (massa molar 369 g/mol) dissimulada em lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (massa molar 342 g/mol) é analisada num osmómetro. A 25 °C a pressão osmótica de uma solução de 1 g de amostra em 100 cm^3 de água é 539 *mmHg*. Calcular a percentagem de heroína na amostra.
98. A pressão osmótica de soluções de poliestireno em tolueno foi medida a 25 °C, e a pressão expressa em termos da altura de solução, com uma densidade 1.004 g/cm^3 :

C (g/L)	2.042	6.613	9.251	12.602
h /cm	0.592	1.910	2.750	3.600

Calcular a massa molar do polímero.

99. Uma solução contendo 25.97 g de um composto orgânico não volátil por 500 g de água pura, tem uma pressão de vapor de 17.42 *mmHg* a 20 °C. Sabendo que a pressão de vapor da água, nas mesmas condições, é 17.51 *mmHg*, calcular a massa molar do composto orgânico.

100. Foram dissolvidas 6 g de ureia, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, em 1 litro de água, a 27°C , tendo a solução uma pressão osmótica de 250 kPa. A solução pode ser considerada ideal? Justificar.

101. A 1 atm e 100°C , a pressão de vapor de uma solução onde se dissolveram 7.45 g de um composto orgânico não volátil por 100 g de água é 0.98 atm.

- (a) calcular a massa molar do composto orgânico
- (b) Calcular a temperatura de ebulição da solução, sabendo que a constante ebullioscópica molal da água é $K_b = 0.513 \text{ Kmol}^{-1}\text{kg}$.

102. Para o sistema binário acetona(1) + acetonitrilo(2), dispõe-se dos seguintes dados a 50°C :

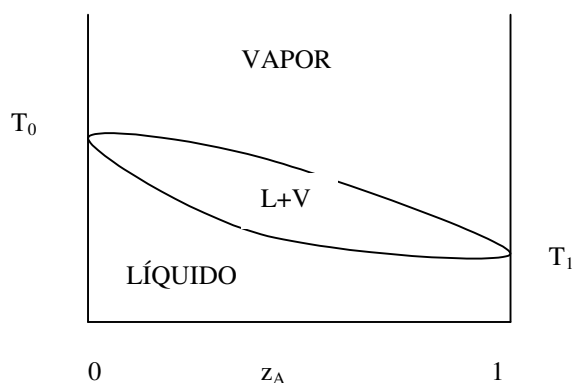
x_1	p_1/mmHg	p_2/mmHg
1	615.0	0
0.8	492.0	50.70
0.7	430.5	76.05
0.5	307.5	126.75
0.3	184.5	177.45
0.2	123.0	202.80
0.1	61.5	228.15
0	0	253.50

- (a) Verificar se a solução apresenta comportamento ideal.
- (b) Numa solução com $x_1 = 0.6$, qual a pressão de vapor total e a fracção molar de acetona na fase vapor?
- (c) Calcular a energia de Gibbs de mistura para uma solução com $x_1 = 0.35$.

103. As pressões de vapor do bromobenzeno e do clorobenzeno puros a 90°C são respectivamente 220 mmHg e 98 mmHg . Calcular:

- (a) A pressão de vapor de uma mistura contendo 28.14 g de clorobenzeno e 78.50 g de bromobenzeno, aquela temperatura.
- (b) A fracção molar de bromobenzeno na fase vapor.

104. O diagrama de fases de uma solução contendo A e B, à pressão de 1 atm encontra-se na figura seguinte:



A curva superior pode ser representada por: $T = T_0 - (T_0 - T_1)y_A^2$ e a curva inferior pode ser representada por: $T = T_0 - (T_0 - T_1)x_A(2 - x_A)$

Um recipiente contendo igual número de moles de A e B é levado à ebulição.

- Qual a composição do vapor quando se inicia a ebulição
- Deverá o líquido remanescente ser mais rico no componente A? Justificar.

105. As pressões de vapor do álcool propílico numa solução com benzeno são as seguintes:

$$\begin{aligned} x_1 &= 1; p = 44 \text{ mmHg} \\ x_1 &= 0.924; p = 42.2 \text{ mmHg} \\ x_1 &= 0.835; p = 39.5 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

Calcular o coeficiente de actividade do álcool nas duas misturas, e a diferença de potencial químico do álcool, para $x_1 = 0.924$, relativamente a uma solução ideal da mesma composição.

106. O tetracloreto de carbono(1) forma uma mistura azeotrópica com o metanol (2) cuja composição corresponde a $x_1 = 0.45$. O ponto de ebulição do azeótropo é 55.7°C e as temperaturas de ebulição do CCl_4 e metanol puros são respectivamente 76.75 e 64.7°C . Representar um diagrama Temperatura-composição e explicar o que acontece quando se procura destilar soluções de composição $x_2 = 0.4$ e $x_2 = 0.8$.

107. As pressões de vapor do benzeno e tolueno puros são dadas pela equação geral:

$$\log_{10} p^* (Pa) = \frac{-0.05223 \times A}{T} + B$$

onde as constantes A e B são dadas na tabela seguinte:

	A/K	B
Benzeno	32295	9.7795
Tolueno	39198	10.4549

Supondo a formação de misturas ideais entre o benzeno e o tolueno, calcular:

- A percentagem molar de benzeno numa mistura que vaporiza a 97 °C e à pressão de 1 atm
- A composição do líquido condensado, formado na destilação da referida mistura.

108. Considere os seguintes dados para uma mistura binária de A e B:

x_B	0	0.096	0.120	0.198	0.806	0.849	0.950	1
p_A	306	277	269	250	70.7	56.2	18.6	0
p_B	0	34.4	42.6	67	228	240	266	280

- Mostre se o sistema é ou não ideal
- Faça um diagrama considerando para A a Lei de Henry e para B a Lei de Raoult
- Calcule o coeficiente de actividade de B na mistura $x_B = 0.849$

109. Uma mistura líquida a 300 K tem uma pressão de vapor de 600 mmHg quando contém partes iguais de dois componentes não polares A e B. Estime a composição do vapor em equilíbrio com uma mistura líquida de A e B a 300 K com 10% moles de A. Considere válida para a fase líquida a equação de Margules a dois sufixos. A 300 K, $p_A^* = 500$ torr e $p_B^* = 460$ torr.

BIBLIOGRAFIA

1. Atkins, P., de Paula, J., *Physical Chemistry*, 7th ed, Oxford University Press, Oxford, 2001
2. Azevedo, E. G., *Termodinâmica Aplicada*, 2^a ed., Escolar Editora, Lisboa, 2000
3. Smith, Van Ness e Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1995